

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-285804

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

H 01 B 1/16  
H 05 K 1/09

識別記号

庁内整理番号

Z-8222-5E  
A-6412-5F

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 厚膜導体組成物

⑯ 特 願 昭62-121912

⑰ 出 願 昭62(1987)5月19日

⑱ 発 明 者	中 谷 誠 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	西 村 勉	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	祐 伯 聖	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	板 垣 峰 広	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑳ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
㉑ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

厚膜導体組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 酸化銅(CuO)粉末85~99.5重量パーセントに、ビスマスガラスを0.5~15重量パーセント含有した無機成分と、有機ビヒクル組成物よりなることを特徴とする厚膜導体組成物。
- (2) ビスマスガラス粉末が、重量%で、Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 5~60%、PbO 1~40%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5~20%、SiO<sub>2</sub> 0.1~20%、CaO 0.1~20%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1~20%、MgO 0~5%、ZrO<sub>2</sub> 0~5%、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~3%、SrO 0~3%からなることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の厚膜導体組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、半導体IC、チップ部品などを搭載し、かつそれらを相互配線したセラミック配線基板に代表されるハイブリッドIC用の厚膜導体組

成物に関するものである。

従来の技術

混成厚膜回路基板に用いられる導体材料としては、Au、Pt、Pdなどの貴金属と、W、Mo、Cuなどの卑金属が使用される。この金属材料に有機バインダ、溶剤を加えてペースト状にしたものをアルミナ等の絶縁基板上にスクリーン印刷し、焼き付けて導体パターンを形成するものである。また、多層基板では、これらの導体ペーストの他、絶縁材料としてのセラミックや、ガラス粉末を有機バインダを溶かした溶剤中に分散させたペースト状のものをを用いて(絶縁ペースト)多層化する方法と、前記の絶縁粉末、有機バインダ等からなるグリーンシートを用いて、前記導体ペーストでパターン形成したグリーンシートを積層して多層化する方法とがある。これらに使用される金属導体材料に注目すると、Au、Ag/Pdは、空气中で焼き付けができる反面、貴金属であるため、コストが高い。一方W、Mo、Cuは卑金属で安価であるが、焼付け雰囲気はW、Moでは還元雰

雰囲気、Cuでは中性雰囲気で行う必要がある。またW、Moでは、1500~1600℃と高温焼成となる。さらに信頼性の面を考慮すると、Auではハンダくわれ、Ag/Pdでは、マイグレーション及び導体抵抗が高いことが問題となる。そのため、導体抵抗が低く、マイグレーションが少なく、ハンダ付け性も良好なCuが注目されつつある。そして一部で実用された例もある。

しかし、卑金属であるための欠点もある。それは卑金属のため空气中で焼き付けることができず、かつ基板との接着強度、シート抵抗、ハンダ付け性、ペースト中のバインダの分解等を考慮する必要から焼成時の窒素雰囲気中に若干の酸素を含ませるといった微妙な雰囲気コントロールが要求される。つまり、窒素中の酸素濃度が低いと、バインダの分解が起こらず、カーボンの形で残りメタライズ性に悪影響を及ぼす。逆に酸素濃度が高いと、銅電極が酸化され半田付け性が悪くなる。したがって、適性な酸素濃度(約10ppm)にコントロールする必要がある。また、多層基板の場合は、絶縁層

の形成時にも同じような問題、つまりバインダの除去が完全でないと、バインダは、炭化されたまままで残り、層間にブリスタを発生させたり、電極-絶縁層間の特性、絶縁層自身の特性を悪化させる要因となる。

そこで、このバインダ除去とCuメタライズを両立させる方法が提案された。それは、電極の出発原料に酸化銅を用いる方法で、この方法によれば、あらかじめ空气中で脱バインダのための熱処理を行ない、その他、酸化銅を還元して、金属銅とし焼成を行うものである。本方法は、あらかじめ脱バインダを行ない、還元さらに焼成するため、多層構造の基板には最適であるといえる。この酸化銅による多層化方法は、特願昭59-147833、酸化銅ペーストは特願昭60-23846、特願昭60-140816、特願昭60-131104に述べられている。

#### 発明が解決しようとする問題点

しかしながら、その実施にあたって、次のような解決すべき課題が明らかとなった。それは、多層基板の基板材料となるグリーンシートもしくは

絶縁材料に使用される低温焼結材料によって、酸化銅ペーストの材料も、おのずと異なってくるからである。つまり、銅電極用の絶縁材料は、銅の融点である1083℃以下で焼結させる必要がある。そして従来は、非Pb系ガラスである硼硅酸アルミガラスとアルミナの混合粉からなる絶縁材料を用いることが多く、焼成温度も1000~1050℃と高かった。しかし、新しくPbを含むガラス(硼硅酸鉛ガラス)を用いる方法が発明されるに到り、低温で、しかも短時間(900℃-60分程度)で焼成ができるようになった。(特願昭61-48822)そして、この鉛ガラスを含む絶縁材料を使用することにより、信頼性が高く、生産に富むセラミック多層基板が得られるようになったが、新たに従来の酸化銅ペースト組成物そのままでは、同等のメタライズ性が得られないという問題点が明らかとなった。

このことは、前述のように絶縁材料がより低温、短時間で焼成できるようになったが、同じ焼成条件下では、酸化銅ペーストに含まれる添加物では

メタライズへの効果が得られにくくなったからである。

#### 問題点を解決するための手段

上記の問題点を解決するために、本発明の酸化銅厚膜ペーストにおいて、メタライズ性を向上させるための添加物として、低軟化点の鉛ガラスを用いた。これにより低温でかつ短時間で銅のメタライズを得ることに成功したものである。

#### 作用

本発明は、酸化銅を出発原料とする銅メタライズのための厚膜導体組成物に関するもので、セラミック多層配線基板等に使用される。その製造法の概要はこの酸化銅ペーストと、絶縁ペーストを交互に印刷して積層して多層化したものを、空气中で脱バインダ処理を行う。そして、低温で絶縁層の材料を還元させずに酸化銅だけを還元する条件で還元を行う。(望ましくは、400℃-H<sub>2</sub>雰囲気)そして窒素雰囲気のような中性雰囲気で行うというものである。この時、酸化銅ペーストに含まれるガラスフリットの役割は、まず

脱バインダ時には、ある程度酸化銅と絶縁材料を接合させておき、また焼成時においても還元された銅と絶縁材料を接合させることにある。この時脱バインダ時でも反応が必要な訳は、脱バインダは、ごく低温(500℃～600℃)で行われるのでCuOの拡散があまり期待できず、その結果、還元、焼成においてCuOもしくはCu<sub>2</sub>Oの拡散を利用しての接合が得られにくいためである。そして、ガラスフリットによって若干でも接合させておかないと、後の還元、焼成によってCuの焼成が絶縁材料の焼結よりも早く起こり、Cu電極だけが縮んでしまい、正確な電極パターンが得られないばかりか、表面からはがれてしまう。

しかし、前記のような鉛ガラスを用いたガラスフリットを添加すれば、脱バインダ時においてもある程度のCuOと絶縁層の接合が期待できる。またその最適ガラスフリットの量も0.5%以下では、メタライズへの効果があまり得られず、15%以上では、多くなりすぎ、後の還元工程でも酸化銅を被ってしまうので還元されなくなる。望まし

くは、1%～5%程度が良い。

#### 実施例

以下に本発明の実施例を図面を用いて説明する。

まず本発明の酸化銅ペーストに使用するガラスフリットの作製方法は、ガラス成分を構成するガラス原料粉末をあらかじめ良く混合して白金のルツボに入れ、1500℃の温度に加熱して十分に溶融させて後、水中に落下急冷させ、ガラス状の団塊を作る。そして乾燥の後、湿式で粉碎する。この時の溶媒はメタノールを使用し、玉石にはZrO<sub>2</sub>ボールを使用した。粉碎時間は24時間で、その結果約2μmの平均粒径のガラス粉末を得ることができる。また本発明のガラス粉の組成については、第1表に示した通りである。

第1表(1) ガラス組成

No	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
G-1	44	18	10	15	5	8
G-2	50	12	10	15	5	8
G-3	61	12	5	9	5	8
G-4	✓	12	✓	✓	5	✓
G-5	24	30	20	15	5	6
G-6	—	40	20	25	5	5
G-7	41	24	10	15	5	5
G-8	41	24	9	15	5	5
G-9	41	24	7	15	5	5
G-10	41	24	9	15	5	5
G-11	41	24	7	15	5	5
G-12	41	24	8	15	5	5
G-13	41	24	6	10	5	5
G-14	41	24	13	10	5	5
G-15	41	24	11	10	5	5
G-16	41	24	11	10	5	5

第1表(2) ガラス組成

No	MgO	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	ガラス性能	
					軟化点℃	平均粒径μm
G-1	—	—	—	—	535	1.6
G-2	—	—	—	—	473	1.9
G-3	—	—	—	—	409	2.2
G-4	—	—	—	—	385	2.4
G-5	—	—	—	—	556	1.8
G-6	5	—	—	—	650	1.8
G-7	—	—	—	—	505	1.7
G-8	1	—	—	—	512	2.1
G-9	3	—	—	—	533	2.4
G-10	—	1	—	—	516	2.3
G-11	—	3	—	—	509	2.2
G-12	1	—	1	—	565	1.7
G-13	1	—	3	—	553	1.6
G-14	—	1	—	1	503	1.9
G-15	—	1	—	3	491	2.5
G-16	1	1	1	1	551	3.1

次に酸化銅ペーストの作製方法について説明する。

酸化銅粉(CuO)は、平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ の試薬を用い、ガラスフリットとの混合粉末を無機組成とした。次に有機成分のビヒクル組成には、溶剤としてテレピン油を用い、バインダであるエチルセルロースを溶かしたものをを用いた。この有機ビヒクルと前記の無機組成物を三段ロールにて混練しペーストとした。このペーストを、アルミナ基板(96%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)上にスクリーン印刷法でパターン形成を行なった。この時の印刷厚みは、約 $20\mu\text{m}$ である。第1図にこの導体パターンを示す。図において1はアルミナ基板、2は、スクリーン印刷法によって得た導体パターンである。次に多層基板の酸化銅ペーストの評価を行う目的で、前記と同一のパターンを、絶縁層上に形成したものも比較のため用意した。第2図にその断面を示す。図において、1はアルミナ基板、2は導体印刷層、3は前記絶縁層である。この絶縁層は、硼硅酸鉛ガラスとアルミナ粉末の混合粉(50/50)

を前記の酸化銅ペーストと同一の有機ビヒクルを用いてペースト化したもので、アルミナ基板上の全面にスクリーン印刷し乾燥の後、前記と同様酸化銅ペーストによりパターン形成される。このようにした得られた基板を前記のアルミナ基板上と比べて絶縁層上と表現することにする。したがってメタライズ性の評価は、このアルミナ基板上と、絶縁層上と両方によって行なわれる。次にこの導体パターン形成後の基板の焼成を行なう。その方法として、まず空气中700℃の温度で脱バインダを行う。この時、CuOを主成分とする導体ペーストは、それ自身では多少反応するものの、大きな大積変化は生じず、バインダが飛散したのみであった。この脱バインダ済基板を、水素20%を含む、窒素雰囲気中で、約300℃に加熱して、酸化銅から銅への還元を行なった。そして最後に900℃の窒素雰囲気中で、絶縁層とCuの焼結を行なった。

次に焼成後のCuメタライズ基板の評価方法について説明する。Cuメタライズ性の評価は、半

田付け性と、Cuの接着強度及びシート抵抗により判定する。まず、半田付け性は、Cu電極にフラックスを注射器によって適度に濡らし、230℃に加熱したハンダディップ槽に約10秒間、ディップし、そのハンダの濡れ具合により目視により5段階に、官能評価を行う。4以上で実用充分な領域である。次に接着強度は、2mm角の電極パターンに線径0.8mm中のし字形リード線を半田付けし、引張り試験機にて、リード線を引張り基板との破壊が起こる強度を測定する。

第2表に、前記ガラス粉末の酸化銅に対する添加量とCuメタライズ性の評価結果を示す。

第2表 酸化銅ペースト組成と銅メタライズ性評価結果

No	ガラスフリット		CuO Hf %	アルミナ基板上 絶縁層上			
	ガラス No	添加量 Hf %		接着強度 kg/2mm <sup>2</sup>	接着強度 kg/2mm <sup>2</sup>	シート抵抗 mΩ/□	半田付け性
1	G-1	3	97	1.69	2.14	3.45	4.5
2	G-2	3	97	1.87	2.30	3.01	4.5
3	G-3	3	97	2.02	2.46	2.68	5
4	G-4	3	97	2.06	2.50	3.55	4.5
5	G-5	3	97	1.66	2.10	4.36	5
6	G-6	3	97	1.40	1.83	3.68	3
7	G-7	3	97	1.80	2.03	2.98	4.5
8	G-8	3	97	1.74	1.88	3.33	4.5
9	G-9	3	97	1.61	1.58	5.11	3
10	G-10	3	97	1.35	1.76	4.35	3
11	G-11	3	97	1.26	1.98	3.54	4
12	G-12	3	97	1.77	2.11	3.11	4.5
13	G-13	3	97	2.03	2.56	3.76	4.5
14	G-14	3	97	2.15	2.35	4.03	4.5
15	G-15	3	97			2.99	4.5

No.	ガラスフリット		CuO Wt%	アルミナ 基板上		絶縁層上	
	ガラス No.	添加量 Wt%		接着強度 kg/2mm <sup>2</sup>	接着強度 kg/2mm <sup>2</sup>	シート抵抗 mΩ/□	半田付性
16	なし	0	100	※—	—	—	—
17	G-16	0.1	99.9	—	—	—	—
18	G-16	0.5	99.5	0.56	1.10	2.35	5
19	G-16	1.0	99	0.62	1.31	2.55	5
20	G-16	3.0	97	2.00	2.06	3.01	4.5
21	G-16	5.0	95	2.22	2.13	4.05	4
22	G-16	10.0	90	2.08	2.35	5.03	3
23	G-16	15.0	85	1.70	1.88	8.11	3
24	G-16	20.0	80	1.08	1.95	15.00	2
25	G-16	25.0	75	0.66	2.03	30.16	1

※電極ハク離のため評価できず。

以上の結果からBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むガラスフリットがCuのメタライズ性に良好な影響を及ぼすことは明らかである。

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、少ないと軟化点が高くなり、70%と多すぎると絶縁層及びアルミナ基板に不都合

反応が起こり、黄色の拡散が生じて不都合である。また半田付性は、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むガラスフリットでは、総じて良好になる。接着強度ではSrOを添加したものが良く、またシート抵抗もあまり上げない。ガラスフリットの添加量はG-16ガラスで検討した結果を示したが、約0.5%以上添加すれば、メタライズ性、特に接着強度に向上が見られる。加えて半田付性の評価においては15%以上のもので半田付性が悪くなるが、全体的に良好であり、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の効果と思われる。しかし、シート抵抗の面から考慮すると、最適範囲は1~5wt%が良いと思われる。本実施例では示さなかったが、酸化銅にBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を単独で添加してもメタライズ性に向上は見られたが、ガラスフリットとして添加したものに比べるとその効果は、小さかった。

#### ・発明の効果

本発明は、セラミック配線基板用の厚膜導体ベーストに関するもので、出発原料にCuOを用い、本発明のガラスフリットを添加することで、焼成

の雰囲気コントロールが容易で、かつ、信頼性の高いメタライズが得られるものである。すなわち、ガラスフリットにピスマスガラスを用いることによって、低温で、かつ高速焼成に向く導体ベーストが実現できたもので、極めて効果的な発明である。

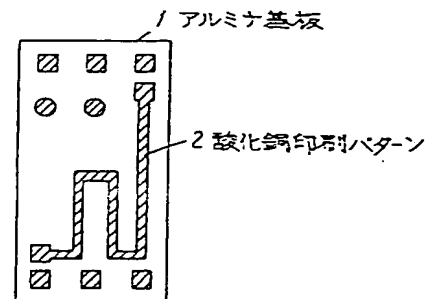
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、アルミナ基板上に形成された本発明の酸化銅ペーストによる評価パターンの平面図、第2図は、絶縁層の酸化銅ペースト評価の場合の断面図である。

1……アルミナ基板、2……酸化銅印刷パターン、3……絶縁層。

代理人の氏名 弁理士 中尾敏男 ほか1名

第 1 図



第 2 図

